

木蝴蝶化学成分的研究

陈亮亮¹, 宋晓凯^{1*}, 侯文彬², 张新鑫²

(1. 天津理工大学 生物与化学工程学院, 天津 300191; 2. 天津药物研究院 中药现代研究部, 天津 300193)

木蝴蝶为紫葳科木蝴蝶属植物木蝴蝶 *Oroxylum indicum* (L.) Vent. 的成熟种子。木蝴蝶始载于《滇南本草》, 原名千张纸。我国广东、广西、福建等省的木蝴蝶资源十分丰富。木蝴蝶味苦、甘、性凉, 入肺肝、胃经, 有清肺利咽止咳、舒肝牙口胃之功效。现代药理研究表明, 木蝴蝶种子的成分具有抗微生物活性和抗炎作用^[1], 对烟曲霉、黑曲霉、念珠菌、黄曲霉等真菌有良好的抑菌活性, 同时对多种致病细菌有抑制活性^[2]。为了进一步研究其成分, 对木蝴蝶进行了提取分离, 得到 8 个化合物。经过测定理化常数和波谱分析, 分别鉴定为白杨黄素(I)、黄芩苷元(II)、黄芩苷元-7-O-β-D-龙胆二糖苷(III)、木蝴蝶甲素(IV)、槲皮素-3-O-β-D-阿拉伯吡喃糖苷(V)、反-1-(2'-羟乙基)环己烷-1,4 二醇(VI)、白杨黄素-7-O-β-葡萄糖醛酸苷(VII)、芹菜素(VIII)。其中, 化合物 V、VI 均为首次从该植物中分离。

1 仪器与材料

Bruker-AV400 型超导核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Yanagimoto 显微熔点测定仪(温度计未校正); 质谱为 MAT711 型质谱仪; HPLC 分析型 HP1100 series; 紫外灯(254 nm, 366 nm, CAM-AG); BS-30A 自动部分收集器(河南省巩义市英峪予华仪器厂); 薄层硅胶 G 和 H 以及柱色谱硅胶(200~300 目)(青岛海洋化工厂); 所用试剂均为分析纯。

木蝴蝶药材购于河北省安国市, 经天津药物研究院张铁军研究员鉴定为紫葳科木蝴蝶属植物木蝴蝶 *Oroxylum indicum* (L.) Vent. 的成熟种子。

2 提取与分离

取木蝴蝶成熟种子 4.5 kg, 用 70% 工业乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液减压浓缩得木蝴蝶浸膏。将木蝴蝶浸膏加水混合均匀, 离心后取上清液, 依次用石油醚(60~90 °C)、醋酸乙酯和正丁醇分别萃取 3 次, 减压浓缩得到石油醚部分 0.78 g, 醋酸乙

酯部分 13 g, 正丁醇萃取部分 120 g。将醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇系统进行梯度洗脱。得化合物 I、II。将正丁醇部分反复经硅胶柱, 再经 Sephadex LH-20 色谱柱纯化, 得到化合物 III~VIII。其中 V、VI 为首次从该植物中分离得到。

3 结构鉴定

化合物 I: 淡黄色粉末(甲醇), mp 274~276 °C。盐酸-镁粉反应呈樱红色, Molish 反应阴性; EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献值一致^[3], 故将化合物 I 鉴定为白杨黄素(5, 7-dihydroxy flavone, 即 chrysin)。

化合物 II: 黄色针状晶体(甲醇), mp 273~275 °C。盐酸-镁粉反应呈樱红色, Molish 反应阴性。EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献值一致^[4], 故将化合物 II 鉴定为黄芩苷元(baicalin)。

化合物 III: 黄色针晶(甲醇), mp 167 °C。盐酸-镁粉反应呈樱红色, Molish 反应阳性。MS *m/z*: 270, 168, 140。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆): 显示化合物中有两个葡萄糖。δ 4.22(1H, d, *J*=6.3 Hz, anomeric H of terminal glucose), 5.06(1H, d, *J*=6.4 Hz, anomeric H of inner glucose), 7.05(1H, s, H-3), 7.14(1H, s, H-8), 7.50-7.70(3H, m, H-3', 4', 5'), 8.00-8.20(2H, m, H-2', 6'), 8.52(1H, s, OH-6), 12.58(1H, s, OH-5)。¹³C-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ: 163.52(C-2), (C-3), 104.57(C-4), 182.57(C-5), 146.35(C-6), 130.76(C-6 或 C-1'), 149.25(C-7), 94.41(C-8), 151.51(C-9), 106.10(C-10), 130.46(C-1' 或 C-6), 126.39(C-2' 或 6'), 129.11(C-3', 5'), 131.92(C-4'), 100.87(d, *J*=162.7 Hz, H-1''), 73.19(C-2''), 76.83(C-3''), 70.15(C-4'' 或 C-4'''), 75.59(C-3''), 69.22(C-6''), 103.72(d, *J*=160.3 Hz, H-1'''), 75.53(C-2'''), 75.64(C-3'''), 69.62(C-4'' 或 C-4'''), 77.14(C-5'''), 61.13(C-6'')。以上数据与文献值一致^[5], 故将化合物 III 鉴定为黄芩苷元-7-O-β-龙胆二糖苷。

收稿日期: 2006-08-29

作者简介: 陈亮亮(1979-), 男, 天津理工大学 2004 级应用化学专业硕士研究生。

* 通讯作者 宋晓凯 Tel: (022)23679249 Fax: (022)23679249 E-mail: sxk581214@163.com

化合物Ⅳ：黄色针晶(甲醇)，mp 208℃。盐酸-镁粉反应呈樱红色，Molish 反应阳性；MS m/z ：270, 102。¹H-NMR(400 MHz, DMSO- d_6)：对照化合物Ⅰ，本化合物与其具有相同的黄酮母核，但7位的特征羟基质子消失，推测可能在7位与糖成苷。氢谱显示化合物中有一个葡萄糖。 δ 5.09(1H, d, $J=6.4$ Hz, anomeric H), 7.00(1H, s, H-3), 7.05(1H, s, H-8), 7.50-7.70(3H, m, H-3', 4', 5'), 8.00-8.10(2H, m, H-2', 6'), 8.56(1H, s, OH-6), 12.55(1H, s, OH-5)。¹³C-NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ ：163.42(C-2), 104.69(C-3), 182.53(C-4), 146.46(C-5), 132.01(C-6), 149.17(C-7), 94.22(C-8), 151.58(C-9), 106.05(C-10), 130.80(C-1'), 126.34(C-2', 6'), 129.12(C-3', 5'), 132.20(C-4'), 100.92(C-1''), 73.14(C-2''), 77.30(C-3''), 69.64(C-4''), 75.84(C-5''), 60.4(C-6'')。酸水解反应检出黄芩苷元和葡萄糖。以上数据与文献一致^[6]，故化合物为黄芩苷元-7-O- β -葡萄糖苷。

化合物Ⅴ：褐色粉末，mp 249℃(分解)。盐酸-镁粉反应呈樱红色，Molish 反应阳性；EI-MS m/z (%)：302(100), 273(10), 245(6), 229(6), 153(8), 137(13)。¹H-NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ ：12.6(1H, s)是黄酮母核5-OH；较低场的3个质子7.66(1H, dd, $J=8.3, 2.0$ Hz), 7.50(1H, d, $J=2.0$ Hz)和6.84(1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6')分别为B环H-6', 2'与5'，较高场的一组二重峰6.39(1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz)分别为A环H-8, H-6；5.27(1H, d, $J=5.2$ Hz)是糖的端基质子。¹³C-NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ ：156.23(C-2), 133.72(C-3), 177.48(C-4), 161.18(C-5), 98.61(C-6), 164.13(C-7), 93.45(C-8), 156.23(C-9), 103.88(C-10), 120.86(C-1'), 115.71(C-2'), 144.93(C-3'), 148.54(C-4'), 115.31(C-5'), 101.35(C-1''), 70.67(C-2''), 71.59(C-3''), 65.98(C-4''), 64.18(C-5'')；酸水解反应检出槲皮素。以上数据与文献一致^[7]，故化合物为槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯吡喃糖苷。

化合物Ⅵ：无色针晶(丙酮)。mp 105~106℃。EI-MS m/z ：M⁺ 160(未出现)，[M⁺ - 18] 142。¹H-NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ ：4.33(1H, d, OH-4), 4.30(1H, m, OH-2'), 3.95(1H, s, OH-4), 3.54(2H, m, H-2'), 3.32(1H, s, H-4), 1.20~1.60(1H, m, H-2, 3, 4, 6), 1.10~1.30(2H, m, H-1')。

¹³C-NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ ：30.57(C-3, 5), 34.99(C-2, 6), 44.95(C-1'), 57.09(C-2'), 68.29(C-4), 68.46(C-1)。以上数据与文献一致^[8]，故化合物为反-1-(2'-羟乙基)环己烷-1,4-二醇。

化合物Ⅶ：黄色针晶(甲醇)，mp 213~215℃。盐酸-镁粉反应呈樱红色，Molish 反应阳性；FAB-MS m/z ：417[M+H]⁺。¹H-NMR与化合物Ⅰ基本相似，只是7位的特征羟基质子消失，推测可能在7位与糖成苷。¹³C-NMR在 δ 170出现碳信号，而 δ 61未见信号峰，说明化合物是一个葡萄糖醛苷，酸水解反应检出白杨黄素和葡萄糖醛酸。进一步对照文献，¹H-NMR和¹³C-NMR数据基本一致^[9]，鉴定化合物为白杨黄素-7-O- β -葡萄糖醛酸苷。

化合物Ⅷ：淡黄色粉末(甲醇)，mp >300℃。与芹菜素对照品共TLC，R_f值及显色行为一致，其¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献基本一致^[10]，鉴定化合物为芹菜素。

References:

- [1] Ali R M, Houghton P J, Raman A, *et al.* Antimicrobial and antiinflammatory activities of extracts and constituents of *Oroxylum indicum* (L.) Vent [J]. *Phytomedicine*, 1998, 5(5): 375-381.
- [2] Uddin K, Sayeed A, Islam A, *et al.* Biological activities of extracts and two flavonoids from *Oroxylum indicum* Vent. (Bignoniaceae) [J]. *Online J Biol Sci*, 2003, 3(3): 371-375.
- [3] Leslie J H, Guat-Lee S, Keng-Yeow S. 5, 7-Dihydroxy-8-methoxyflavone from *Tetracera indian* [J]. *Planta Med*, 1994, 60(5): 493-494.
- [4] Sadtler Standard Carbon-13-NMR Spectra [S]. 1980.
- [5] Tomimori T, Inoto Y, Ishida M, *et al.* Studies on the Nepalese Crude (Ⅷ) on the flavonoid constituents of the seed of *Oroxylum indicum* Vent. [J]. *Shoyakugaku Zasshi*, 1988, 42(1): 98-101.
- [6] Tominori T, Miyaichi Y, Imoto Y, *et al.* Studies on the Constituents of *Scutellaria Species* Ⅲ. On the Flavonoid of the root of *S. baicalensis* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1984, 104(5): 524-528.
- [7] Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al.* Carbon-13 NMR studies of flavonoids-Ⅲ. Naturally occurring flavonoid glycoside and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [8] Naowsaran K, Skelton B W, Tooptakong U, *et al.* Constituents of millingtonia hortensis isolation and crystal structure of trans-1-(2'-hydroxyethyl) cyclohexahe-1, 4-diol [J]. *Aust J Chem*, 1989, 42: 1397-1401.
- [9] El A, Messouri I, Tlemcam R C, *et al.* Flavone glycosides from *Calycotome Villosa* Subsp [J]. *Int Molecules*, 2004, 9: 568-573.
- [10] Itokawa H, Sueo K, Takeya K. Studies on a novel *p*-coumaroyl glucoside of apigenin and on other flavonoids isolated from *Patchouli* (Labiatae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(1): 254-256.